



EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 07176210
PUBLICATION DATE : 14-07-95

APPLICATION DATE : 21-12-93
APPLICATION NUMBER : 05321900

APPLICANT : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD;

INVENTOR : MIYOSHI AKIHIKO;

INT.CL. : H01B 1/16 H05K 1/09 H05K 3/46

TITLE : CONDUCTIVE INK

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a conductive ink which can make an electrode of a good condition with a high reliability even though it is used for a high accuracy of glass-ceramic multilayer substrate generating no contraction in the plane direction.

CONSTITUTION: A mixture of 70.0wt.% of CuO and 5.0 to 30.3wt.% of inorganic binder is made as an inorganic component, and at least a solvent and an organic binder are added, to disperse the inorganic component so as to compose a conductive ink. The glass to be the inorganic binder is to be softened between 850°C and 950°C, and the particle diameter of the CuO to be the conductive substance is made 1.0 to 7.0µm, while the particle diameter of the glass to be the inorganic binder is made 1.0 to 5.0µm.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-176210

(43) 公開日 平成7年(1995)7月14日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B 1/16	Z			
H 0 5 K 1/09	Z	6921-4E		
	D	6921-4E		
3/46	S	6921-4E		

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-321900
 (22) 出願日 平成5年(1993)12月21日

(71) 出願人 000005821
 松下電器産業株式会社
 大阪府門真市大字門真1006番地
 (72) 発明者 三浦 和裕
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
 産業株式会社内
 (72) 発明者 別所 芳宏
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
 産業株式会社内
 (72) 発明者 祐伯 聖
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
 産業株式会社内
 (74) 代理人 弁理士 石原 勝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性インキ

(57) 【要約】

【目的】 平面方向に収縮を起こさない高精度のガラス・セラミック多層基板に使用しても、信頼性の高い良好な状態の電極となる導電性インキを提供する。

【構成】 CuOが70.0～95.0重量%、無機バインダが5.0～30.0重量%からなる混合物を無機成分として、これに少なくとも溶剤と有機バインダを加え、無機成分を分散させて導電性インキを構成し、無機バインダであるガラスが850～950℃間で軟化するものであり、導電性物質であるCuOの粒径が1.0～7.0μm、無機バインダであるガラスの粒径が1.0～5.0μmであることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 粒径が1.0～7.0 μm のCuOが70.0～95.0重量%、粒径が1.0～5.0 μm で850～950 $^{\circ}\text{C}$ の間で軟化するガラスからなる無機バインダが5.0～30.0重量%の混合物を無機成分とし、この無機成分に少なくとも溶剤と有機バインダを加え、前記無機成分を分散させてなることを特徴とする導電性インキ。

【請求項2】 無機バインダは、ホウ珪酸鉛結晶化ガラス、またはホウ珪酸アルミ結晶化ガラスであることを特徴とする請求項1記載の導電性インキ。

【請求項3】 有機バインダがポリiso-ブチルメタクリレートとポリ α -メチルスチレンの共重合体、またはエチルセルロースであることを特徴とする請求項1記載の導電性インキ。

【請求項4】 有機バインダの含有量がインキ全体に対し、重量比で0.5～2.0重量%であることを特徴とする請求項1記載の導電性インキ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は半導体LSI、チップ部品などを搭載し、かつそれらを相互配線する為のセラミック多層基板の内外部の電極パターンに適用する為の導電性インキに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体LSI、チップ部品等は小型、軽量化が進んでおり、これらを実装する配線基板も小型、軽量化が望まれている。このような要求に対して、セラミック多層基板は、要求される高密度配線が得られ、かつ薄膜化が可能なことより、今日のエレクトロニクス業界において重要視されている。

【0003】このセラミック多層基板に使用される電極材料としての導体組成物は、一般に導電性金属、無機酸化物、ガラス粉末が有機媒体中に分散されているペースト状組成物である。近年、低温焼結ガラス・セラミック多層基板の開発によって、使用できる導体材料は、金、銀、銅、パラジウムまたはそれらの混合物等が用いられるようになった。これらの金属は従来使用されたタングステン、モリブデンなどに比べ導体抵抗が低く、且つ使用できる設備も安全で低コストに製造できる。

【0004】一方これらの金属の内、貴金属である金、銀、パラジウムは高価でかつ価格変動が大きいことから、安価で価格変動の少ない卑金属系が使用されてきている。

【0005】この中でも銅(Cu)が比抵抗が小さく半田濡れ性も優れている為、銅の電極材料の使用が望まれている。

【0006】低温焼結多層基板にCuを使用する方法として、内層および最上層にCu電極を用いる方法がある。導体抵抗、半田濡れ性、コストの点で最も良いが、

すべて窒素などの中性雰囲気中で焼成しなければならずその作製が困難である。一般にCu電極を使用するには、基板上にCuペーストをスクリーン印刷にて配線パターンを形成し、乾燥後、Cuの融点以下の温度(850～950 $^{\circ}\text{C}$ 程度)で、かつCuが酸化されず導体ペースト中の有機成分が十分燃焼するように酸素分圧を制御した窒素雰囲気中で焼成を行なうものである。多層構造とする場合は、同様の条件で絶縁層を印刷焼成して得られる。しかし、焼成工程における雰囲気を適度な酸素分圧下にコントロールすることは困難であり、また多層化する場合、各ペーストを印刷後その都度焼成を繰り返して行なう必要があり、リードタイムが長くなり設備などのコストアップにつながるなどの課題を有している(特開昭57-53321号公報)。

【0007】そこで特公平5-1774496号公報において、セラミック多層基板の作製にあたり、CuOペーストを用い、脱バインダ工程、還元工程、焼成工程の3工程によって作製する方法が開示されている。それはCuOを導体の出発原料とし多層体を作製し、脱バインダ工程は、炭素に対して充分な酸素雰囲気中かつ内部の有機バインダを熱分解させるに充分な温度で熱処理を行なう。次にCuOをCuに還元する還元工程、基板の焼結を行なう焼成工程により成立しているものである。これにより、焼成時の雰囲気制御が容易になり緻密な焼結体が得られるようになった。

【0008】一方、セラミック多層基板は焼成時に焼結に伴う収縮が生じる。この焼結に伴う収縮は、使用する基板材料、グリーンシート組成、粉体ロットなどにより異なる。これにより多層基板の作製においていくつかの問題が生じている。まず第1に、多層セラミック基板の作製において前述のごとく内層配線の焼成を行なってから最上層配線の形成を行なうため、基板材料の収縮誤差が大きいと、最上層配線パターンと内層電極との間に寸法誤差が生じ、両者の接続が行えない。その結果、収縮誤差を予め許容するように最上層電極部に必要以上の大きい面積のランドを形成しなければならず、高密度の配線を必要とする回路には使用が難しい。

【0009】そのため収縮誤差にあわせて最上層配線用のスクリーン版をいくつか用意しておき、基板の収縮率に応じて使用する方法がとられることもある。この方法ではスクリーン版を数多く用意しなければならず不経済である。

【0010】また最上層配線の焼成を内層配線の焼成と同時にこなせば大きなランドを必要としないが、この同時焼成法によっても基板そのものの収縮誤差はそのまま存在するので、基板への部品搭載時のクリーム半田印刷において、その誤差のため必要な部分に印刷できない場合が起こり、また部品実装においても所定の部品位置とズレが生じる。

【0011】第2にグリーンシート積層法による多層基

板は、グリーンシートの造膜方向によって幅方向と長手方向によってもその収縮率が異なる。このこともセラミック多層基板の作製の障害となっている。

【0012】これらの収縮誤差をなるべく少なくするためには、製造工程において、基板材料およびグリーンシート組成の管理はもちろん、粉体ロットの違いや積層条件（プレス圧力、温度）を十分管理する必要がある。しかし、一般に収縮率の誤差は±0.5%程度存在するとされている。

【0013】このことは多層基板にかかわらずセラミック、およびガラス・セラミックの焼結を伴うものに共通の課題である。そこで特開平5-102666号において開示されるように、低温焼結ガラス・セラミックよりなるグリーンシートに電極パターンを形成したものを所望枚数積層し、この積層体の両面、もしくは片面に前記ガラス・セラミック低温焼結基板材料の焼成温度では焼結しない無機組成物よりなるグリーンシートで挟み込む様に積層し、前記積層体を焼成し、しかる後に焼結しない無機組成物を取り除くという発明がなされた。これにより基板材料の焼結時に厚み方向の収縮だけが起こり、平面方向の収縮がゼロの基板が作製でき、その結果上記の様な様々な課題が解決できる。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】以上のことから平面方向の収縮が起こらない基板が作成されているが、ここには幾つかの問題がある。それは焼成時の基板収縮が厚み方向のみに起こる為、前述の様な従来の電極用ペースト状組成物では焼成後の電極が粗な膜構造になってしまうことである。配線電極構造が粗であると、基板との密着が弱くなり電極が基板から剥離を起したり、外気との接触面積が多い為に電極の酸化がされやすくなり信頼性が低くなる等の問題がある。また緻密性を上げる為、単純に導体材料の配合比を増加させたり、導体の粒径を小さくする等の方法をとると、ガラス・セラミック多層基板焼成時に、基板焼結開始よりも導体材料の焼結の方が早く開始する為に、基板が導体の焼結を抑えることができず、焼成後電極周辺の基板においてクラックが発生してしまうという問題も生じる。

【0015】この為、高精度の平面方向の収縮が起きないガラス・セラミック多層基板を作製する上記方法においては、前記基板に適応した導電性ペースト組成物が必要となる。

【0016】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する為に本発明の導電性インキは、導電性物質がCuOからなる無機組成物において、CuOが70.0～95.0重量%、無機バインダが5.0～30.0重量%からなる混合物を無機成分として、この無機成分に少なくとも溶剤と有機バインダを加え、無機成分を分散させたものであり、かつ無機バインダであるガラスが850～950℃

の間で軟化するもの、例えばホウ珪酸鉛結晶化ガラス、またはホウ珪酸アルミ結晶化ガラスであり、導電性物質であるCuO粒径が1.0～7.0μm、無機成分中の無機バインダ粒子の粒径が1.0～5.0μmであることを特徴とするものである。

【0017】さらに本発明の導電性インキは、ポリiso-ブチルメタクリレートとポリα-メチルスチレンの共重合体、またはエチルセルロースを有機バインダとし、この有機バインダの含有量がインキ全体に対し、重量比で0.5～2.0重量%であることが好適なものである。

【0018】

【作用】本発明の導電性インキは前記構成により、平面方向に収縮を起こさないガラス・セラミック多層基板に使用しても、電極周辺の基板にクラックが発生することが無く、かつ電極が密な膜構造で、基板と電極との密着を図ることが出来るものである。以下に本発明の作用を説明する。

【0019】無機組成物の配合比を前記構成にし、CuOの粒径を1.0～7.0μmに、無機成分中の無機バインダ粒子の粒径を1.0～5.0μmとする事により、焼成時におけるCuの焼結を遅らせ、また無機バインダに基板焼結までは軟化の挙動を起こさない高軟化点のガラスを使用している為、ガラス・セラミック基板焼結までは電極の焼結を抑え、基板焼結後に配線中のガラスが軟化を起こし焼結が始まる為、電極がより密な膜構造をとり、かつ電極周辺の基板のクラックが発生しないものとなり、信頼性も良好なものとなる。

【0020】また、この無機組成物の配合に最適な有機バインダとバインダの配合比の選択によって、ファインライン印刷時に発生しやすくなる欠けやだれを防止する等の良好な印刷性を有するインキとなる。

【0021】

【実施例】以下本発明の具体例について述べる。

【0022】（実施例1）ここで用いたペーストにおいて、無機組成（無機粉体）はCuO（平均粒径3.5μm）90.0重量%、ガラスフリット（日本電気硝子社製、ホウ珪酸鉛結晶化ガラス、平均粒径2.0μm、軟化点930℃）10.0重量%からなるもので、ペースト全体としての組成は（表1）に示す。この（表1）に示すそれぞれの組成のミルベースをセラミック3本ロールにより適度な粘度になるように混練し、CuOインキを作製した。

【0023】

【表1】

5

試料	導体インキ組成 (重量%)		
	無機粉体	有機媒体組成	
		エポキシ樹脂	タービネオール
1	95.00	0.40	4.60
2	93.21	0.54	6.25
3	85.42	1.08	12.50
4	79.62	1.63	18.75
5	75.00	2.00	23.00
6	71.25	2.30	26.45
7	68.75	2.50	28.75

【0024】このCuOインキを使用してスクリーン印刷機により、低温焼成用ガラス・セラミックのグリーンシート上に印刷を行った。この時得られたパターンにおいて（試料2）～（試料5）のインキは、直線性が良好であり、だれ、欠けの無い高品質のものであるが、（試料1）、（試料6）、（試料7）のインキは印刷ラインにだれ、欠けがみられていた。次にこのCuOパターンを印刷したグリーンシートを、必要枚数積層し、両面にアルミナグリーンシートを積層する。この状態で熱圧着して積層体を形成した。熱圧着条件は、温度が80℃、圧力は200Kg/cm²であった。この積層体を箱型炉において空気中で500℃、2時間保持し有機バインダ除去を行ない、還元炉において水素100%中で400℃、5時間保持しCuO還元を行ない、メッシュベルト炉において純酸素中で950℃、1時間の焼成を行った。

（試料1）～（試料5）のものは電極のSEM観察から、焼成後の導体膜は密に充填されたものであったが、（試料6）、（試料7）は導体膜の充填状態が粗悪なものであった。印刷時の印刷性、焼成後の導体膜の緻密性の両方から見たときに必要性能を満たしているものは有機バインダ含有量がインキ全体に対し0.5～2.0重量%となる（試料2）～（試料5）であり、この中でも最も性能の良いものは（試料4）の有機バインダが1.63重量%の時であった。

【0025】（実施例2）ここで用いたペースト組成は、（実施例1）の（試料4）に用いた組成を使用した。無機粉体にはCuO（平均粒径4.5μm）、ガラスフリット（コーニングジャパン社製、ホウ珪酸アルミ結晶化ガラス、平均粒径3.0μm、軟化点928℃）を使用した。この無機粉体の組成を（表2）に示す。

【0026】

【表2】

6

無機組成 (重量%)		接着強度 (kg/2mm ²)
CuO	ガラス	
95.25	4.75	1.42
95.00	5.00	2.38
90.00	10.00	2.60
80.00	20.00	2.74
70.00	30.00	2.41
69.75	30.25	1.92

【0027】（表2）に示すそれぞれの組成のミルベースをセラミック3本ロールにより適度な粘度になるように混練し、CuOインキを作製した。このCuOインキを使用してスクリーン印刷機により、低温焼成用ガラス・セラミックのグリーンシート上に印刷を行った。この印刷したグリーンシートを必要枚数積層し、両面にアルミナグリーンシートを積層する。この状態で熱圧着して積層体を形成した。熱圧着条件は、温度が80℃、圧力は200Kg/cm²であった。この積層体を箱型炉において空気中で500℃、2時間保持し有機バインダ除去を行ない、還元炉において水素100%中で400℃、5時間保持しCuO還元を行ない、メッシュベルト炉において純酸素中で950℃、1時間の焼成を行った。この焼成後の導体電極を接着強度での性能評価を行った。

【0028】（性能評価方法）

接着強度：基板上に2mm×2mm導体膜12箇所のパターンの印刷を行ない前記工程により焼成を行った。その後パターン上にクリーム半田を付け、ベルト伝熱式リフロー炉においてリフロー温度350℃、ベルトスピード0.6m/minで導体膜上に金メッキしたリン青銅のピンを付けた。このサンプルを試験機でピンの垂直方向から力を加え、基板から導体膜が剥がれるときの接着強度を測定した。

【0029】（表2）に示されるように、接着強度はガラスが5～30重量%の時、接着強度は2kg/2mm²以上あるが、ガラス量が5重量%未満では強度が弱く、30重量%より多くなっても大きな強度の向上はみられない。このことから実際の使用時に必要な性能として接着強度2.0kg/2mm²以上となるのは、無機組成においてCuOが70.0～95.0重量%、無機バインダであるガラスが5.0～30.0重量%から構成されるときである。そして、CuOが80.0重量%、無機バインダであるガラスが20.0重量%から構成されるときが最も好ましい。

【0030】（実施例3）ここで用いたペースト組成は、（実施例1）の（試料4）に用いた組成を使用した。無機粉体にはCuO（平均粒径5.5μm）7

0.0重量%、ガラスフリット（日本電気硝子社製、ホウ珪酸鉛結晶化ガラス、平均粒径 $5.0\mu\text{m}$ ）30.0重量%を使用した。ガラス軟化点は（表3）に示す。

【0031】

【表3】

ガラス軟化点 ($^{\circ}\text{C}$)	電極状態	クラック発生
800	密	有
840	密	有
850	密	無
900	密	無
950	密	無
960	粗	無

【0032】（表3）に示すそれぞれの組成のミルベースをセラミック3本ロールにより適度な粘度になるように混練し、CuOインキを作製した。このCuOインキを使用してスクリーン印刷機により、低温焼成用ガラス・セラミックのグリーンシート上に印刷を行った。この印刷したグリーンシートを必要枚数積層し、両面にアルミナグリーンシートを積層する。この状態で熱圧着して積層体を形成した。熱圧着条件は、温度が 80°C 、圧力は $200\text{Kg}/\text{cm}^2$ であった。この積層体を箱型炉において空気中で 500°C 、2時間保持し有機バインダ除去を行ない、還元炉において水素100%中で 400°C 、5時間保持しCuO還元を行ない、メッシュベルト炉において純窒素中で 950°C 、1時間の焼成を行った。この焼成後の試料のSEM観察により、導体電極の状態と電極周辺の基板のクラックの発生の有無を評価した。（表3）に示されるようにガラス軟化点が 850°C 未満では電極周辺の基板にクラックが発生していた。またガラス

軟化点が 950°C を越えると電極焼結が進まず電極の膜構造が粗になってしまう。このことから基板にクラックの発生が無い、電極状態の密なものとなるのは無機バインダとするガラスの軟化点が $850\sim 950^{\circ}\text{C}$ で構成される時である。

【0033】なお本実施例において、CuO平均粒径 $3.5\mu\text{m}$ 、 $4.5\mu\text{m}$ 、 $5.5\mu\text{m}$ 、無機バインダ平均粒径 $2.0\mu\text{m}$ 、 $3.0\mu\text{m}$ 、 $5.0\mu\text{m}$ のものを使用しているがCuO粒径 $1.0\sim 7.0\mu\text{m}$ 、無機バインダ粒径 $1.0\sim 5.0\mu\text{m}$ である時には同様の効果が得られた。

【0034】またこの実施例では有機バインダにエチルセルロースを使用しているが、ポリisopropylメタクリレートとポリ α -メチルメタクリレートの共重合体を、有機バインダとして使用しても同様の結果を得ることが出来る。

【0035】

【発明の効果】以上説明したように本発明の導電性インキは、前記構成をとることにより、焼成時にCuの焼結を遅らせ、かつガラス・セラミック基板焼結までは高軟化点ガラスが電極の焼結を抑え、基板焼結後に軟化を起こしCuの焼結が始まる為、電極が密な膜構造となり、かつ電極周辺の基板にクラックが発生しないものとなり、信頼性も良好なものとなる。

【0036】また、この無機組成物の配合に最適な有機バインダとバインダの配合比の選択によって、ファインライン印刷時に発生しやすくなる欠けやだれを防止する等の良好な印刷性を有するインキとなる。

フロントページの続き

(72)発明者 箱谷 靖彦

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 板垣 峰広

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 中村 嘉文

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 三好 昭彦

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内